N° d'enregistrement au

C. N. R. S. : A. O. 1 076

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

Mr MARTI Claude

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Electrophotoluminescence des (Zn, Cd)S/Mn.
Effets renforçateur, Gudden et Pohl et photodiélectrique.

soutenue le 7 novembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM.	J. FRIEDEL	Président
	R. FREYMANN	Examinateurs
	J. MATTLER	
	D. CURIE	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

RENFORCEMENT DE LA PHOTOLUMINESCENCE PAR LE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LES (Zn, Cd)S/Mn LOIS GÉNÉRALES ET MÉCANISME

Par C. MARTI,

Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences de Paris.

Résumé. — On rappelle les conditions d'observation du renforcement par le champ et les phénomènes qui lui semblent liés. On donne les lois de sa variation avec la tension et la fréquence du champ, l'intensité d'excitation et la température.

On propose un modèle basé sur le dépiégeage de trous par le champ électrique ; on étudie l'influence de l'augmentation de trous libres dans la bande de valence sur la cinétique de recombinaison. En admettant que le centre de recombinaisons radiatives est proche de la bande de conductibilité et que le centre de recombinaisons non radiatif efficace dans le domaine de température envisagé est proche de la bande de valence, on peut expliquer l'ensemble des phénomènes.

Abstract. — The conditions for observation of field enhancement are described in connection with related phenomena. The laws of variation versus the voltage and the frequency of the field and versus the excitation intensity and the temperature are given.

A model based on detrapping of holes by the field is described and the influence of this increase in the concentration of free holes on the recombination kinetics is studied. Assuming that the radiative recombination-level is located near the conduction band, and the non radiative one (effective in the temperature range of observation) near the valence band, the main part of the phenomena can be explained.

Introduction. — Un faible champ électrique appliqué à un luminophore du type ZnS produit en général une extinction de la photoluminescence (activation au Cu, à l'Ag, self-activation, etc.). Au contraire, si l'activateur est le Mn, on peut observer un renforcement de la luminescence excitée par les rayons X [1-2], α [3-4], cathodiques [5], U.V. [6], ou même visibles dans le cas de (Zn, Cd)S/Mn [7-8]; sur la figure 1, on peut voir que le renforcement se produit non seulement si l'excitation est « bande à bande » ($\simeq$ 4 000 Å), mais aussi s'il s'agit des transitions internes du manganèse lui-même (4 650 et 4 950 Å).

On doit nettement distinguer [9] ce renforcement de la photoluminescence par des *champs non susceptibles de provoquer seuls l'électroluminescence* (E.L.) du renforcement de l'E.L. par l'U.V. (ou une autre excitation) qui peut être observée aussi bien dans ZnS/(P, Cl) et ZnS/(As, Cl) que dans ZnS/(Mn, Cl) [10, 11, 12].

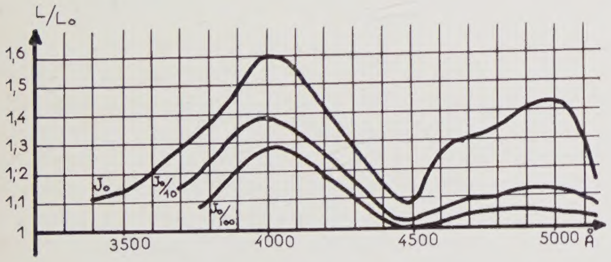

FIG. 1. — Renforcement en fonction de la longueur d'onde de l'excitation lumineuse à différentes intensités d'excitation ($V = 100$ V ; $\nu = 50$ Hz) (Zn, Cd)S/(Mn, Cl).

Le renforcement par le champ (E.R.) est maximum dans des (Zn, Cd)S/Mn, X avec 50 % de ZnS en poids contenant 2×10^{-3} g Mn/g ZnS et X pouvant être Cl, In ou rien (aux défauts physiques et de stœchiométrie près). Les poudres que nous avons étudiées donnent bien un diagramme de Debye-Scherrer de cristaux mixtes hexagonaux [1].

On doit noter que les produits à électro-renforcement présentent :

— un renforcement de la photoluminescence par l'infrarouge [13] dans les mêmes bandes I.R. [14-15] que l'extinction et la stimulation des (Zn, Cd)S/Cu, (Zn, Cd)S/Ag ou (Zn, Cd)S self-activés (par exemple [16]);

— de l'E.L. à champ plus élevé, à moins que la rigidité diélectrique soit insuffisante (cas de certains (Zn, Cd)S/Mn, In);

(1) Ces diagrammes ont été effectués par M. Bachet au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.

— une illumination fugace par application d'un champ électrique (effet Gudden et Pohl [17]) ou d'infrarouge [18] au luminophore préalablement excité, surtout à basse température;

— un effet photodiélectrique (P.D.E.) important (la constante diélectrique peut tripler) [19, 24].

Lois du renforcement. — J'ai proposé [20, 17] une loi analogue à celle de l'électroluminescence :

$$L = A \exp\left(- B/\sqrt{V}\right). \qquad (1)$$

Si L_0 est la photoluminance sans champ et L la luminance renforcée par l'application d'une tension V :

$$L = L_0 + a \exp\left(- b/\sqrt{V}\right). \qquad (2)$$

1° a est nul si le champ est continu; il est maximum pour une fréquence de 12 à 30 Hz; au-dessus de 100 Hz, $a \simeq \nu^{-n}$ avec $n = 1/2$ à la température ambiante et tendant vers 1 quand la température diminue (*fig.* 2).

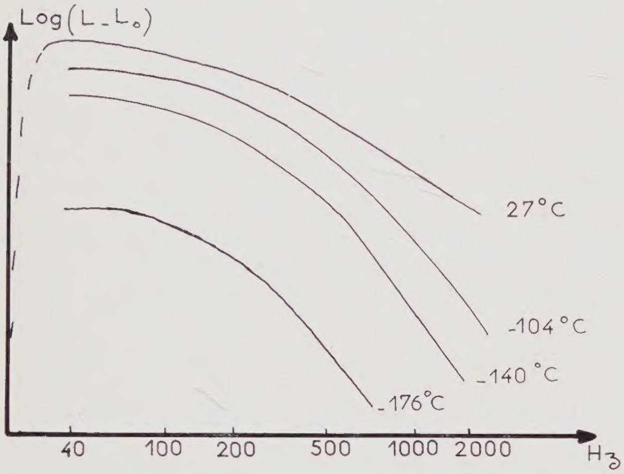

Fig. 2. — Renforcement en fonction de la fréquence à diverses températures sous excitation X.

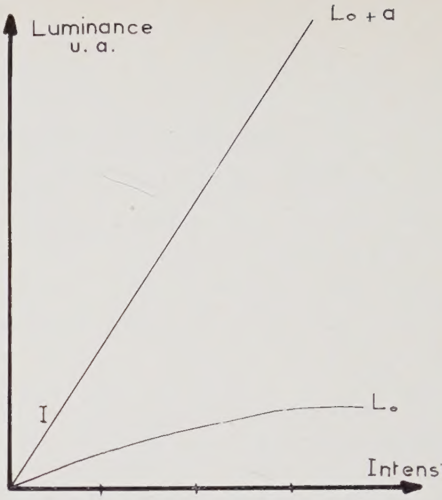

Fig. 3. — Photoluminescence (L_0) et limite de la photoluminescence renforcée ($L_0 + a$) en fonction de l'intensité d'excitation en rayons X.

A 1 500 Hz, a/L_0 est déjà 10 fois plus faible qu'à 50 Hz.

b est indépendant de la fréquence à toute température [9] (comme B en E.L.).

2° a, a/L_0 et b [9] croissent avec l'intensité d'irradiation J.

On doit noter que l'emploi des paramètres a et b simplifie notablement l'étude de l'influence de l'intensité d'excitation. Le paramètre $\rho = L/L_0$ pris pour une valeur donnée de la tension peut en effet présenter une variation non monotone due au rôle antagoniste de a et b. $L_0 + a$ a tendance à être proportionnel à l'intensité d'excitation, alors que L_0 est souvent sublinéaire (*fig.* 3).

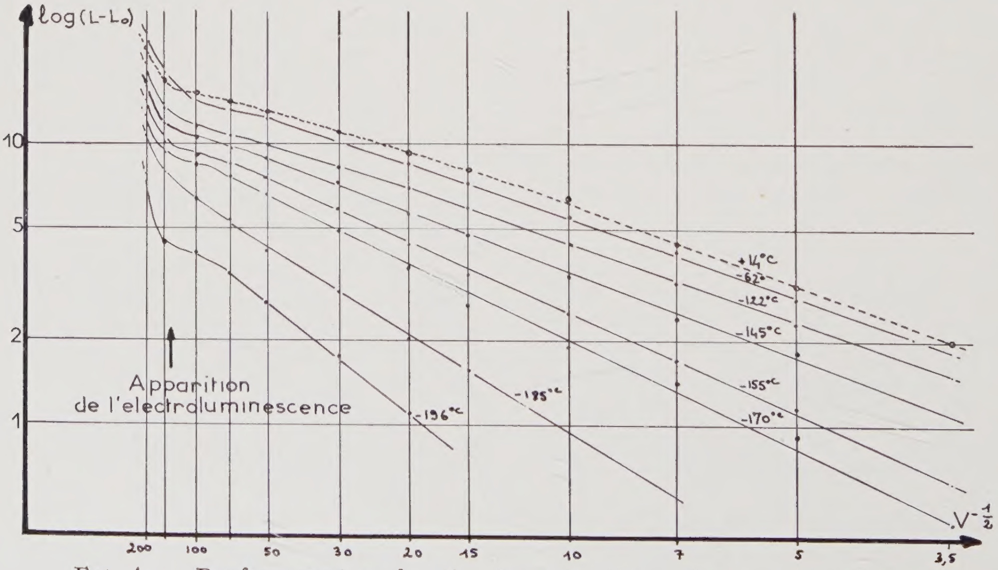

Fig. 4. — Renforcement en fonction de la tension à diverses températures (excitation X ; $\nu = 70$ Hz) (Zn, Cd)S/(Mn, Cl).

3° Dans les produits à forte teneur en CdS, L_0 décroît de façon monotone depuis 77 °K, mais $L_0 + a$ reste constant jusqu'à la température ambiante pour les produits à fort renforcement et aux fréquences efficaces; b augmente quand T diminue (*fig.* 4) ; la thermoluminescence est faible.

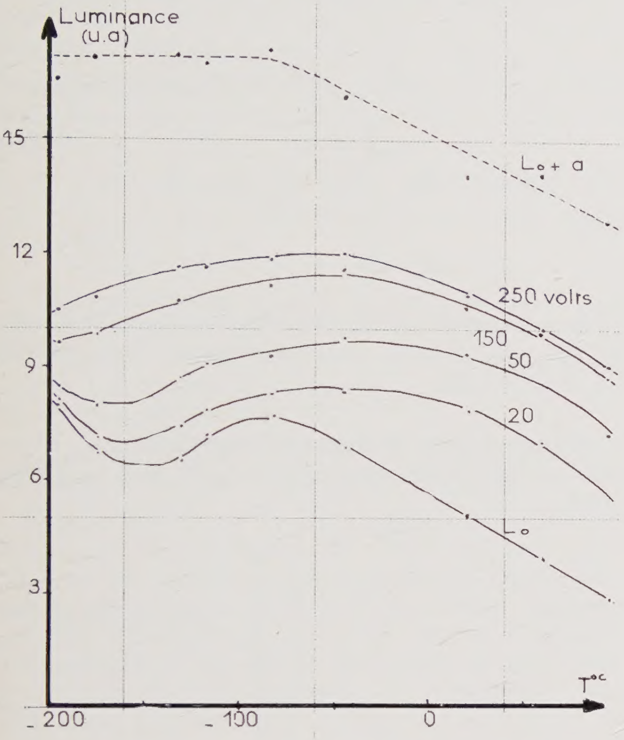

FIG. 5. — Renforcement en fonction de la température à diverses tensions et luminance limite $L_0 + a$ (excitation X ; $\nu = 70$ Hz) ZnS/(Mn, Cl).

Dans les produits à moindre teneur en CdS (0 à 20 %), la variation de L_0 est plus compliquée (*fig.* 5 et [21]) ; L_0 décroît au-dessus de 77 °K, passe par un minimum puis vers un maximum, par exemple entre 120 °K et 160 °K pour un ZnS/Mn; le comportement de b reflète celui de L_0; par contre, $L_0 + a$ est encore constant entre 77 °K et 170 °K; dans ces produits, la thermoluminescence est nettement plus importante.

La luminance étudiée est celle de la bande caractéristique du manganèse vers 5 800 Å dont la forme reste inchangée par le champ. Dans les produits à faible teneur en CdS et en Mn (10^{-4} g/g par exemple), on observe aussi la bande de self-activation bleue qui est éteinte par le champ. On peut dans ce cas parler de l'influence du champ sur la compétition entre les centres à émission bleue et orangée. Dans le cas plus général, il s'agit de compétition entre la bande orangée et les recombinaisons non radiatives. Il faut en effet exclure l'augmentation du nombre total de recombinaisons par le champ :

— l'excitation des centres ne peut se produire qu'à des champs nettement plus élevés (ceux de l'E.L.) ;

— la constance de $L_0 + a$ dans un large domaine de température est bien le comportement attendu si le champ élimine totalement (à la limite) les recombinaisons non radiatives agissant dans ce domaine.

On peut penser à une action directe du champ sur les centres de recombinaisons non radiatives, par exemple par ionisation par choc du centre excité (enlèvement soit d'un électron d'un niveau proche de la B.C. [9], soit d'un trou situé dans un niveau proche de la B.V.).

Le parallélisme entre renforcement par le champ et par l'infrarouge nous amène à exclure ce mécanisme :

— le spectre d'excitation I.R. du renforcement dans les (Zn, Cd)S/Mn est identique à celui de l'extinction dans les sulfures activés au Cu; on retrouve le même spectre pour la stimulation et le vidage des pièges observés en thermoluminescence ou en phosphorescence; à moins de coïncidence accidentelle de niveaux, les photons de 0,9 eV et 1,5 eV ne peuvent à la fois faire passer un trou du cuivre dans la B.V., vider les pièges et boucher un centre de recombinaison non radiative qui existerait dans les ZnS/Mn et pas dans les ZnS/Cu;

— d'après la comparaison entre le b en E.R. et le B en E.L., les niveaux atteints par le champ ne peuvent pas être distants de plus de 0,3 eV d'une bande; ils sont donc différents des niveaux I.R.; pourtant, la luminance renforcée par l'action simultanée du champ et de l'I.R. tend vers la même limite $L_0 + a$ qu'avec le champ seul, ce qui impliquerait l'identité des centres non radiatifs atteints par l'I.R. et le champ; il y a donc contradiction. De plus, si ce sont bien les mêmes produits qui présentent le renforcement par le champ et par l'I.R., des produits très sensibles au champ peuvent être peu sensibles à l'I.R. et inversement, ce qui exclut l'identité des centres.

Nous proposons donc ici un modèle différent basé sur l'influence du nombre de trous disponibles sur la cinétique de recombinaison par l'intermédiaire de deux centres, l'un radiatif, l'autre non radiatif. Le nombre de trous disponibles serait influencé par l'état de remplissage de pièges à trous qui peuvent être de types différents.

Compétition entre deux centres de recombinaison (*fig.* 6). — Considérons un semi-conducteur ayant deux centres de recombinaison $\mathscr{M}$ et $\mathscr{L}$. Soit M et L le nombre de ces centres, m et l celui des centres pleins, n et p le nombre d'électrons et de trous présents dans la B.C. et la B.V.

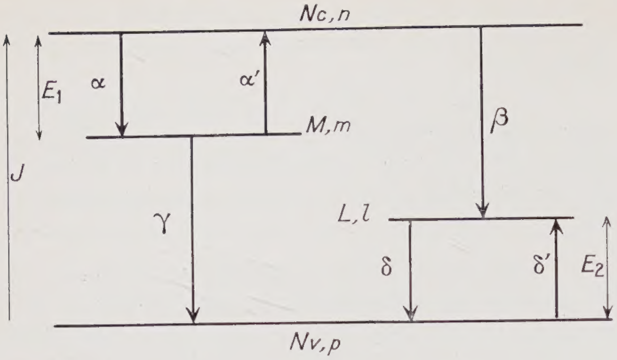

FIG. 6. — Modèle à deux centres.

Sous une excitation créant J paires d'électrons par seconde, on peut écrire :

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = J - \alpha n(M - m) - \beta n(L - l) + \alpha' m \quad (3)$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = J - \gamma mp - \delta lp + \delta'(L - l) \quad (4)$$

$$\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t} = \beta n(L - l) - \delta lp + \delta'(L - l) \quad (5)$$

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \alpha n(M - m) - \gamma mp - \alpha' m. \quad (6)$$

α, β, γ, δ sont des coefficients peu dépendants de la température et proportionnels aux sections efficaces de recombinaison des centres vides pour les électrons et des centres pleins pour les trous.

$$\alpha' = \alpha N_c \mathrm{e}^{-E_1/kT}; \quad \delta' = \delta N_v \mathrm{e}^{-E_2/kT}$$

N_c et N_v sont les nombres de niveaux équivalents de la B.C. et de la B.V., E_2 et E_1 les profondeurs thermiques des centres M et L par rapport à la B.C. et la B.V. La conservation de la charge peut s'écrire :

$$p - (n + m + l) = K. \quad (7)$$

Cette équation permet de supprimer une des quatre équations de recombinaison (3-6).

Nous cherchons à calculer le rapport W des recombinaisons ayant lieu par l'intermédiaire des centres M et L :

$$W = \frac{\gamma mp}{\beta n(L - l)} = \frac{\alpha\gamma M}{\beta\,\delta L}\,z. \quad (8)$$

Si T est assez élevé pour que M soit en équilibre thermique avec la B.C. et L avec la B.V. :

$$W = \frac{\gamma}{\beta}\frac{M}{L}\exp\left[(E_2 - E_1)/kT\right]$$

et est indépendant de J et de K.

A T moins élevée, α' ou δ' devient négligeable, par exemple δ' si $E_1 < E_2$; on a alors :

$$\alpha' Nz\left[K - \frac{\alpha' Nz}{\delta - \gamma z} - \frac{\Delta z J}{\beta\delta L + \alpha\gamma Mz}\left(\frac{1}{\delta - \gamma z} + \frac{1}{\beta - \alpha z}\right)\right] \quad (9)$$

$$\left[\beta K + \frac{\alpha'\beta Nz}{\beta - \alpha z} + \beta L + \alpha Mz + \frac{\Delta J(\beta L + \alpha Mz)}{\alpha' N(\beta\,\delta L + \alpha\gamma Mz)}\right]$$

$$= J\,\frac{\delta - \gamma z}{\beta\,\delta L + \alpha\gamma Mz}\,\beta^2\left[\frac{\alpha' Nz}{\beta - \alpha z} + \frac{\alpha' Nz}{\delta - \gamma z} + L + \frac{\alpha Mz}{\beta}\right]$$

avec

$$\Delta = \alpha\,\delta - \beta\gamma \quad \text{et} \quad N = N_c = N_v.$$

Il faut conserver la seule branche pour laquelle $n > 0$, $p > 0$ (on a alors automatiquement $0 < m < M$ et $0 < l < L$).

Influence de la constante de neutralité K. — W est une fonction croissante de K si $\Delta > 0$ (*fig.* 7), décroissante si $\Delta < 0$.

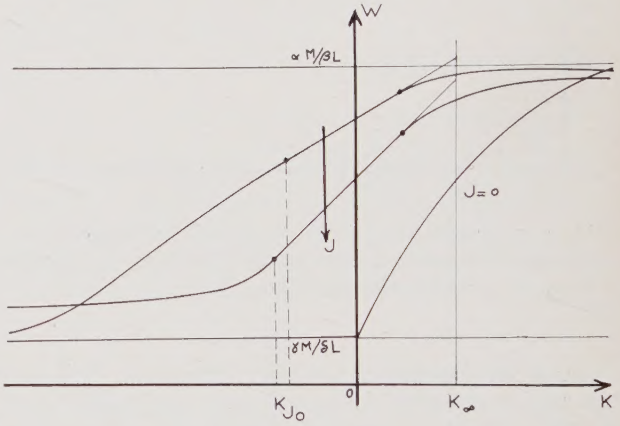

FIG. 7. — Rendement radiatif du modèle à deux centres. Cas des températures moyennes.

Dans les composés à bande interdite relativement large, il est difficile d'introduire des donneurs sans introduire des accepteurs (théorie de la compensation de charge). On prend alors généralement $L \simeq M$ et $L \gg n$, d'où $K \simeq 0$ [22], ce qui donne d'ailleurs une équation plus simple.

Cette approximation est en défaut si le semiconducteur contient une troisième impureté D qui fonctionne plus en piège qu'en centre de recombinaison; si D est un donneur, $K \simeq L - M - D$ quand D est plein :

— il est ainsi possible de rendre compte du rôle de poison de la luminescence de certaines impuretés sans

nécessairement postuler qu'elles sont elles-mêmes le siège de transitions non radiatives;

— un tel piège n'est plein qu'à basse température; on observe donc une variation de K en fonction de la température et donc de W; on voit donc que l'existence de pièges peut avoir une influence sur la luminescence en régime *permanent*. Ce mécanisme expliquerait la variation non monotone de L_0 dans les produits à faible teneur en CdS (*fig.* 5);

— l'action de l'infrarouge s'explique bien par la libération de trous piégés dans des niveaux proches de la B.V.;

— le champ électrique peut aussi dépiéger des trous avec, de plus, diffusion des trous d'une région dans l'autre.

Mais remarquons que la variation de K a une influence d'autant plus grande que $\alpha\delta/\beta\gamma$ est plus différent de 1; c'est pourquoi on a dessiné sur la figure 7 un niveau M proche de la B.C. ($\alpha \ll \gamma$) et un niveau L proche de la B.V. ($\beta \ll \delta$).

Le niveau L serait le centre de recombinaison non radiative, le niveau M serait lié au manganèse.

Si dans ZnS/Cu le niveau L est le même, M et L seraient proches tous deux de la B.V., Δ serait plus faible et l'extinction relativement moins importante que le renforcement dans ZnS/Mn (il est probable que l'entraînement vers les centres de recombinaison non radiatifs de la surface joue aussi un rôle dans l'extinction, ce qui représente un mécanisme très différent).

Augmentation de K sous l'influence d'un champ électrique. — Les sulfures étudiés présentent une forte inhomogénéité de champ comme le prouve l'existence d'E.L.

Dans [23] j'ai discuté les diverses théories de l'E.L. et retenu un modèle basé sur l'ionisation par chocs avec des électrons chauds en ce qui concerne le sulfure de Zn.

Dans les mêmes zones de champ fort, pour des tensions moins élevées, l'ionisation de centres moins profonds peut avoir lieu. Les trous créés par l'irradiation dans tout le grain seraient piégés surtout dans les zones de champ fort (barrières), puis dépiégés par le champ; ils rediffuseraient alors dans tout le grain, thermiquement à température ordinaire (variation en fréquence en $\nu^{-1/2}$), électriquement à basse température (renforcement en ν^{-1}).

Sous irradiation, mais sans champ appliqué, la constante de neutralité K dans la majeure partie du grain est K_{J_0} qui diminue avec l'intensité d'irradiation parce que le nombre de trous piégés augmente. Le champ appliqué peut à la limite vider complètement la barrière de ces trous et même plus complètement qu'à l'équilibre thermique sans irradiation. On peut écrire que, dans le volume :

$$K = K_{J_0} + f(\nu)\,(K_\infty - K_{J_0})\exp\left(-b/\sqrt{V}\right) \qquad (10)$$

en employant la même fonction pour l'ionisation des pièges que pour l'ionisation des centres radiatifs en E.L. dans (1).

$f(\nu)$ tient compte de la diffusion des trous et de la polarisation interne et serait proche de 1 pour $\nu \simeq 50$ Hz.

En linéarisant $W/(W+1)$ entre K_{J_0} et K_∞ :

$$L = L_0 + f(\nu)\,(L_\infty - L_0)\,e^{-b/\sqrt{V}}$$

correspondant à la loi expérimentale avec

$$a = f(\nu)\,(L_\infty - L_0)$$

L_∞ serait très proche de la luminance pour un rendement maximum et donc peu dépendant de la température et presque proportionnel à J.

Il y a accord entre le modèle et la plupart des faits expérimentaux :

— diminution de L_0/J quand J augmente;

— diminution de L_0 quand T augmente, mais avec une loi différente de l'extinction thermique en $e^{-E/kT}$, due à l'influence de la température sur plusieurs termes de l'équation (9);

— *existence du renforcement*;

— loi proche de $L = L_0 + a\exp\left(-b/\sqrt{V}\right)$;

— variation de L/L_0 en fréquence;

— augmentation de L/L_0 avec T et avec J;

— constance de $L_0 + a$ dans un certain domaine de température où la luminance renforcée a alors l'intensité d'un bon luminophore (Zn, Cd)S/Ag ou Cu;

— proportionnalité de $L_0 + a$ à J;

— variations non monotones de L_0 et L/L_0 avec la température aux alentours d'un fort pic de thermoluminescence;

— effet de fatigue : à l'équilibre thermique $K \simeq K_\infty$, puis sous irradiation des trous migrent vers la barrière et $K \rightarrow K_{J_0}$; on observe bien une diminution de la luminance avec le temps (opposée au comportement des ZnS/Cu ou Ag);

— effet de mémoire du champ électrique dû à la lenteur du retour à l'équilibre thermique.

On peut aussi expliquer l'allure des effets transitoires à l'établissement et à la coupure du champ pendant l'excitation.

Remerciements. — Ce travail a été effectué avec l'aide de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Comité Conversion des Énergies). Il doit également beaucoup aux conseils de M. le Professeur J. Mattler et à sa bienveillance.

Manuscrit reçu le 22 mars 1967.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DESTRIAU (M.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1954, **238**, 2298.

[2] DESTRIAU (G.), MATTLER (J.), DESTRIAU (M.) et GUMLICH (H. E.), *J. Electrochem. Soc.*, 1955, **102**, 682.

[3] MATTLER (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 758.

[4] COCHE (A.) et HENCK (R.), *J. Physique Rad.*, 1964, **25**, 731.

[5] JAFFE (P. M.), *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **106**, 667.

[6] GOBRECHT (H.) et GUMLICH (H. E.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 754.

[7] GUMLICH (H. E.) et MARTI (C.), *Z. Naturforsch.*, 1964, **19** a, 1021.

[8] WENDEL (G.), *Monatsber. Deutsch*, Akad. Wiss., Berlin, 1961, **3**, 266.

[9] MARTI (C.), *Acta Physica Polonica*, 1964, XXIV, 727.

[10] CUSANO (D. A), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 546.

[11] CUSANO (D. A.) et WILLIAMS (F. E.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 742.

[12] THORNTON, Conf. État Solide, Bruxelles, juin 1958, Acad. Press, 1960, p. 602.

[13] PINGOT (F.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1959, **249**, 248.

[14] GOBRECHT (H.), GUMLICH (H. E.) et BRUCH (Zum.), *Z. Physik*, 1961, **162**, 169.

[15] GEOFFROY (A.) et MATTLER (J.), Symposium sur la Luminescence, Munich, 1965 (Karl Thiemig, Munich, 1966, p. 369).

[16] KRAMER (B.), TURNER (A.) et KALLMANN (H.), *idem*, p. 449.

[17] MARTI (C.), *idem*, p. 93.

[18] GEOFFROY (A.), Communication privée.

[19] MARTI (C.) et MATTLER (J.), International Conference on Luminescence, août 1966, Budapest.

[20] MARTI (C.) et SENNEVILLE (M.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1963, **256**, 3448.

[21] COCHE (A.) et HENCK (R.), *J. Physique*, 1964, **25**, 731.

[22] KLEIN (W.), Thèse Freie Univ., Berlin, 1962.

[23] MARTI (C.), Thèse, Paris, 1966, numéro d'ordre au C.N.R.S. : A.O. 1076.

[24] PONCEBLANC (J.-P.), D.E.S., Paris, 1967.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533909_0018